

Rec'd PCT/PTO 30 DEC 2006

PCT/JP 2004/005364

16. 6. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

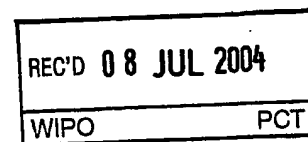
10/552184

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 4月16日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-111419
[ST. 10/C]: [JP 2003-111419]



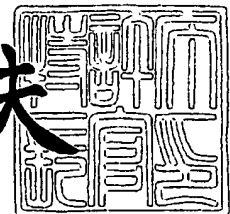
出 願 人
Applicant(s): 日本化薬株式会社
株式会社ポラテクノ

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2004-3017745

【書類名】 特許願

【整理番号】 NKS2545

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02F

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都北区志茂 4 - 3 1 - 1 - 4 2 1

 【氏名】 貞光 雄一

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県さいたま市北袋町 2 - 3 3 6 - 3 1 5

 【氏名】 川辺 和幸

【特許出願人】

 【識別番号】 000004086

 【氏名又は名称】 日本化薬株式会社

 【代表者】 中村 輝夫

 【電話番号】 03-3237-5234

【特許出願人】

 【識別番号】 594190998

 【氏名又は名称】 株式会社ポラテクノ

 【代表者】 高瀬 光市

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010319

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

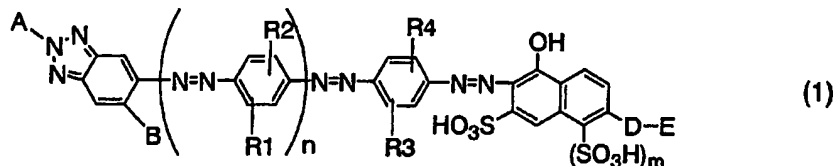
【書類名】明細書

【発明の名称】アゾ化合物及びその塩、並びにそれらを含む染料系偏光膜

【特許請求の範囲】

【請求項 1】下記式 (1)

【化 1】



〔式中、Aはスルホン酸基、アミノ基、置換アミノ基、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ヒドロキシ基及びカルボキシ基からなる群から選ばれる1～3個の置換基を有したフェニル基、又は置換基としてスルホン酸基を1～3個有し、さらにヒドロキシ基を有していてもよいナフチル基を表す。又式中、Bは水素原子、スルホン酸基、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子又はニトロ基を表し、R1～R4は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基又はアセチルアミノ基を表す。Dは-NHCO-、-N=N-又は-NH-を表し、Eは水素原子、低級アルキル基又はヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基、スルホン酸基、カルボキシ基、低級アルキル基及び低級アルコキシ基からなる群から選ばれる1～3個の置換基を有するフェニル基を表し、nは0または1、mは0または1を表す。〕で示されるアゾ化合物若しくはその塩、又はこの銅錯塩化合物。

【請求項 2】Aが置換基としてスルホン酸基、メチル基、メトキシ基、ヒドロキシ基及びカルボキシ基からなる群から選ばれる1～3個の置換基を有したフェニル基である請求項 1 記載のアゾ化合物若しくはその塩、又はこの銅錯塩化合物。

【請求項 3】請求項 1 記載のアゾ化合物若しくはその塩、又はこの銅錯塩化合物を偏光膜基材に含有することを特徴とする染料系偏光膜。

【請求項 4】請求項 1 記載のアゾ化合物またはその塩及びこれら以外の有機染料を1種類以上偏光膜基材に含有することを特徴とする染料系偏光膜。

【請求項 5】偏光膜基材がポリビニルアルコール系樹脂からなるフィルムである

請求項3又は請求項4に記載の染料系偏光膜。

【請求項6】 液晶プロジェクタ用である請求項3乃至請求項5のいずれか一項に記載の染料系偏光膜又は偏光板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アゾ化合物及びその塩、並びにそれらを含む新鋭な染料系偏光膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

光の透過・遮へい機能を有する偏光板は、光のスイッチング機能を有する液晶とともに液晶ディスプレイ（LCD）等の表示装置の基本的な構成要素である。このLCDの適用分野も初期の頃の電卓および時計等の小型機器から、ノートパソコン、ワープロ、液晶プロジェクタ、液晶テレビ、カーナビゲーションおよび屋内外の計測機器等の広範囲に広がり、使用条件も低温～高温、低湿度～高湿度、低光量～高光量の幅広い条件で使用されることから、偏光性能が高くかつ耐久性に優れた偏光板が求められている。

【0003】

現在、偏光膜は延伸配向したポリビニルアルコール又はその誘導体のフィルムあるいは、ポリ塩化ビニルフィルムの脱塩酸又はポリビニルアルコール系フィルムの脱水によりポリエンを生成して配向せしめたポリエン系のフィルムなどの偏光膜基材に、偏光素子としてヨウ素や二色性染料を染色乃至は含有せしめて製造される。これらのうち、偏光素子としてヨウ素を用いたヨウ素系偏光膜は、初期偏光性能には優れるものの、水および熱に対して弱く、高温、高湿の状態で長時間使用する場合にはその耐久性に問題がある。耐久性を向上させるためにホルマリン、あるいは、ほう酸を含む水溶液で処理したり、また透湿度の低い高分子フィルムを保護膜として用いる方法などが考えられているがその効果は十分とはいえない。一方、偏光素子として二色性染料を用いた染料系偏光膜はヨウ素系偏光膜に比べ、耐湿性および耐熱性は優れるものの、一般に初期偏光性能が十分でな

い。

【0004】

高分子フィルムに数種の二色性染料を吸着・配向させてなる中性色の偏光膜において、2枚の偏光膜をその配向方向が直交するように重ね合わせた状態（直交位）で、可視光領域（400～700 nm）の波長領域における特定波長の光漏れ（色漏れ）があると、偏光膜を液晶パネルに装着したとき、暗状態において液晶表示の色相が変わってしまうことがある。そこで、偏光膜を液晶表示装置に装着したとき、暗状態において特定波長の色漏れによる液晶表示の変色を防止するためには、高分子フィルムに数種の二色性染料を吸着・配向させてなる中性色の偏光膜において、可視光領域（400～700 nm）の波長領域における直交位の透過率（直交透過率）を一様に低くしなければならない。

【0005】

また、カラー液晶投射型ディスプレイ、即ちカラー液晶プロジェクタの場合、その液晶画像形成部に偏光板を使用するが、以前は偏光性能が良好でニュートラルグレーを呈する沃素系偏光板が使用されていた。しかし、沃素系偏光板は前記したように沃素が偏光子であるが故に耐光性、耐熱性、耐湿熱性が十分でないという問題がある。この問題を解決するため、染料系の二色性色素を偏光子としたニュートラルグレーの偏光板が使用されるようになってきたが、ニュートラルグレーの偏光板は、可視光波長領域（400～700 nm）全域での透過率、偏光性能を平均的に向上させるべく、通常3原色の色素を組み合わせ使用すること。このため、カラー液晶プロジェクタのように、より明るくという市場の要求に対しては、光の透過率が悪く、明るくするためには光源強度をより高くしなければならないという問題がある。この問題解決のため、3原色に対応した、即ち、青色チャンネル用、緑色チャンネル用、赤色チャンネル用という3つの偏光板が使用されるようになってきた。

【0006】

しかしながら、偏光板により光が大幅に吸収されること、および0.9～6インチの小面積の画像を数十インチ乃至百数十インチ程度まで拡大すること等により明るさの低減は避けられず、その為光源としては高い輝度のものが使用される

。しかも液晶プロジェクタの一層の明るさの向上要望は根強く、その結果として自ずと、使用する光源強度は益々強くなってきている。

【0007】

上記のような染料系偏光膜の製造に用いられる染料としては、例えば特許文献1から特許文献5などに記載されている水溶性アゾ化合物が挙げられる。

【0008】

しかしながら、前記水溶性染料を含有してなる従来の偏光板は、偏光特性、吸収波長領域、色相等の観点から、市場のニーズを十分に満足させるに至っていない。また、カラー液晶プロジェクタの3原色に対応した、即ち、青色チャンネル用、緑色チャンネル用、赤色チャンネル用という3つの偏光板に明るさと偏光性能、高温や高湿条件における耐久性、更には長時間暴露に対する耐光性のいずれもが良好なものがなく、その改良が望まれている。

【0009】

【特許文献1】

特開2001-33627号公報

【特許文献2】

特開2002-220544号公報

【特許文献3】

特開2002-275381号公報

【特許文献4】

特開2002-296417号公報

【特許文献5】

特開2003-64276号公報

【特許文献6】

特開昭60-156759号公報

【非特許文献1】

染料化学；細田豊著；技報堂；pp635

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的の一つは、優れた偏光性能および耐湿性・耐熱性・耐光性を有する高性能な偏光板を提供することにある。さらに、本発明の他の目的は、高分子フィルムに二種類以上の二色性染料を吸着・配向せしめてなる中性色の偏光板であって、可視光領域（400～700nm）の波長領域における直交位の色もれがなく、優れた偏光性能及び耐湿性、耐熱性、耐光性を有する高性能な偏光板を提供することにある。

さらなる目的はカラー液晶プロジェクトの3原色に対応した、明るさと偏光性能、耐久性及び耐光性のいずれもが良好である高性能な偏光板を提供することにある。

【0011】

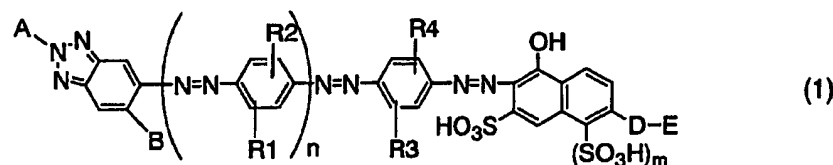
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意研究を進めた結果、特定の染料を含有する偏光膜及び偏光板が、優れた偏光性能及び耐湿性、耐熱性、耐光性を有することを見出し、本発明を完成した。すなわち本発明は、

【0012】

(1) 下記式(1)

【化2】



〔式中、Aはスルホン酸基、アミノ基、置換アミノ基、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ヒドロキシ基及びカルボキシ基からなる群から選ばれる1～3個の置換基を有したフェニル基、又は置換基としてスルホン酸基を1～3個有し、さらにヒドロキシ基を有していてもよいナフチル基を表す。又式中、Bは水素原子、スルホン酸基、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子又はニトロ基を表し、R1～R4は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基又はアセチルアミノ基を表す。Dは-NHCO-、-N=N-又は-NH-を表し、Eは水素原子、低級アルキル基又はヒドロキシ基、アミ

ノ基、ニトロ基、スルホン酸基、カルボキシ基、低級アルキル基及び低級アルコキシ基からなる群から選ばれる 1～3 個の置換基を有するフェニル基を表し、 n は 0 または 1、 m は 0 または 1 を表す。] で示されるアゾ化合物若しくはその塩、又はこの銅錯塩化合物、

(2) A が置換基としてスルホン酸基、メチル基、メトキシ基、ヒドロキシ基及びカルボキシ基からなる群から選ばれる 1～3 個の置換基を有したフェニル基である請求項 1 記載のアゾ化合物若しくはその塩、又はこの銅錯塩化合物、

(3) (1) 記載のアゾ化合物若しくはその塩、又はこの銅錯塩化合物を偏光膜基材に含有することを特徴とする染料系偏光膜、

(4) (1) 記載のアゾ化合物またはその塩及びこれら以外の有機染料を 1 種類以上偏光膜基材に含有することを特徴とする染料系偏光膜、

(5) 偏光膜基材がポリビニルアルコール系樹脂からなるフィルムである (3) 又は (4) に記載の染料系偏光膜、

(6) 液晶プロジェクタ用である (3) 乃至 (5) のいずれか一項に記載の染料系偏光膜又は偏光板、
に関する。

【0013】

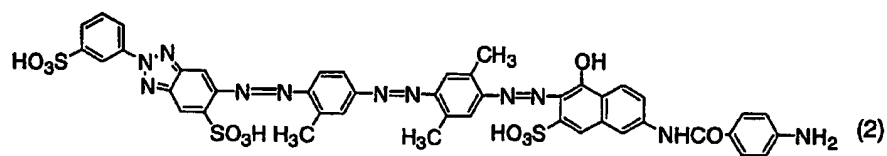
【発明の実施の形態】

本発明のアゾ化合物及びその塩は、式 (1) で表される。式 (1) おいて、A はスルホン酸基、アミノ基、置換アミノ基、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ヒドロキシ基及びカルボキシ基からなる群から選ばれる 1～3 個の置換基を有したフェニル基、又は置換基としてスルホン酸基を 1～3 個有し、さらにヒドロキシ基を有していてもよいナフチル基を表すが、A がフェニル基の場合は置換基としてスルホン酸基、ヒドロキシ基、カルボキシ基を 1～2 個有していることが好ましく、スルホン酸基が 1 個置換したものがより好ましい。スルホン酸基の置換位置はトリアゾール環に対してメタ位が特に好ましい。A がナフチル基の場合は 1～2 個のスルホン酸基が置換したものが好ましく、その置換位置は 6-スルホン酸-1-ナフチル、7-スルホン酸-1-ナフチル、6-8-ジスルホン酸-2-ナフチル、4-8-ジスルホン酸-2-ナフチルが好ましく、6-スルホ

ン酸-1-ナフチル、6-8-ジスルホン酸-2-ナフチルがより好ましい。式(1)においてBは、水素原子、スルホン酸基、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子又はニトロ基を表すが、水素原子、スルホン酸基、メチル基、メトキシ基等が好ましい。R1～R4は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基又はアセチルアミノ基を表すが、R1、R2が水素原子、メチル基、R3、R4が水素原子、メチル基、メトキシ基のものが好ましく、R1がメチル基、R2が水素原子、R3～R4がメチル基のものが特に好ましい。また式(1)において、Dは-NHCO-、-N=N-又は-NH-を表すが、Dとしては、-NHCO-基が好ましく、Eは水素原子、低級アルキル基又はヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基、スルホン酸基、カルボキシ基、低級アルキル基及び低級アルコキシ基からなる群から選ばれる1～3個の置換基を有するフェニル基を表すが、p-アミノフェニル基又はp-ヒドロキシフェニル基が好ましい。尚、本発明において、低級アルキル基及び低級アルコキシ基とは、炭素数1～4のアルキル基及びアルコキシ基を言う。次に本発明で使用する式(1)で表されるアゾ化合物及びその塩の具体例を以下にあげる。尚、式は、スルホン酸基、カルボキシル基及び水酸基は遊離酸の形で表す。

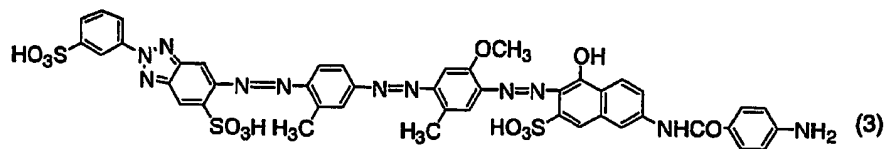
【0014】

【化3】



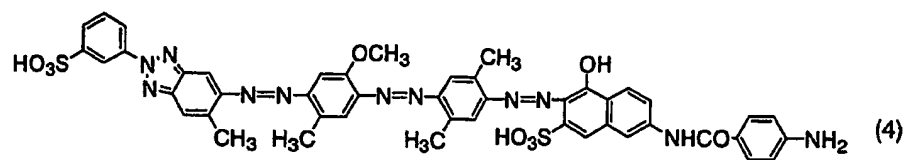
【0015】

【化4】



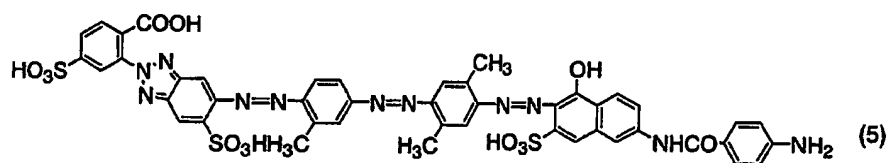
【0016】

【化5】



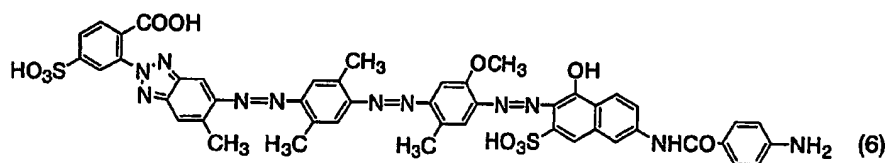
【0017】

【化6】



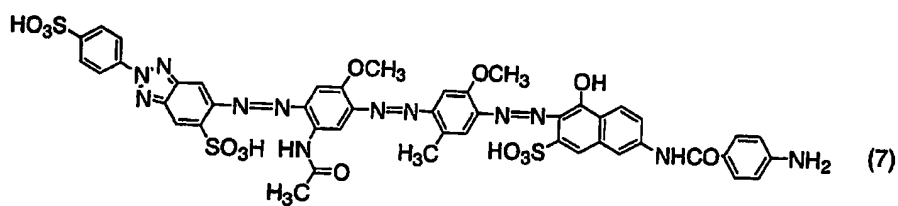
【0018】

【化7】



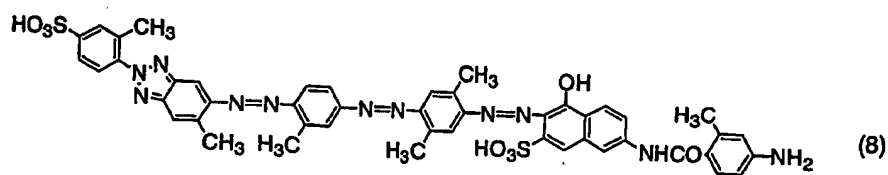
【0019】

【化8】



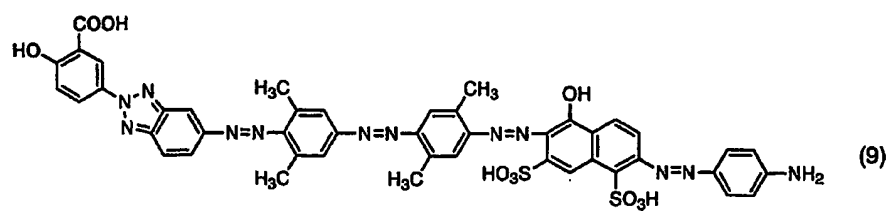
【0020】

【化9】



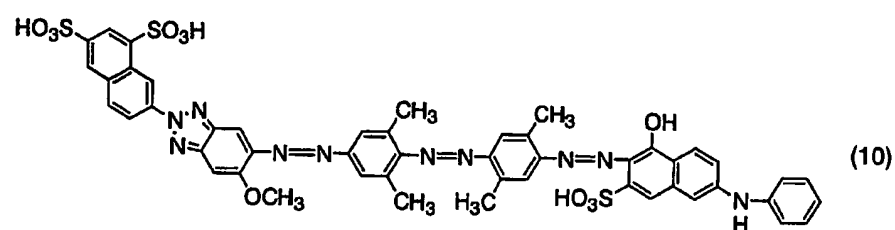
【0021】

【化10】



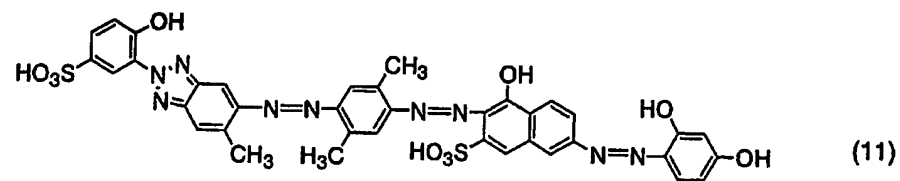
【0022】

【化11】



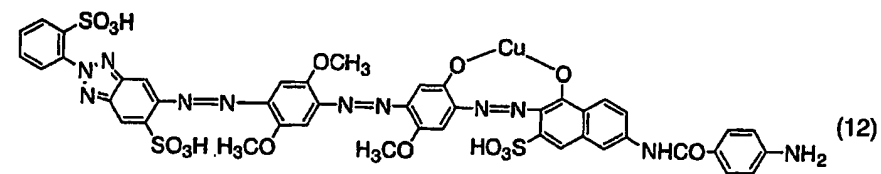
【0023】

【化12】



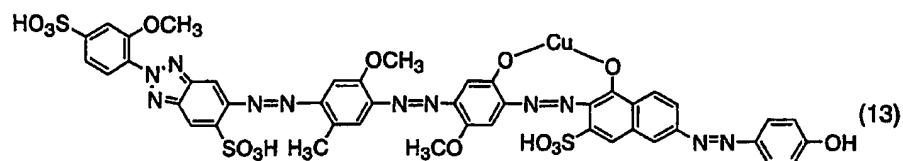
【0024】

【化13】



【0025】

【化14】



【0026】

式(1)で表されるアゾ化合物及びその塩は、非特許文献1に記載されるような通常のアゾ染料の製法に従い、公知のジアゾ化、カップリング、トリアゾール化を行うことにより容易に製造できる。具体的な製造方法としては、下式(A)をジアゾ化し、下式(B)で示されるフェニレンジアミン類とカップリングさせ、得られるモノアゾアミノ化合物(下式(C))を酸化し、トリアゾール化し、下式(D)で示されるアミノトリアゾール化合物を得る。

【0027】

【化15】

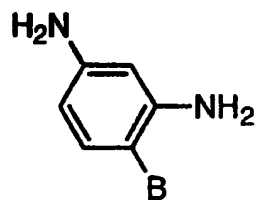


(A)

(式中Aは、式(1)におけるのと同じ意味を表す。)

【0028】

【化16】

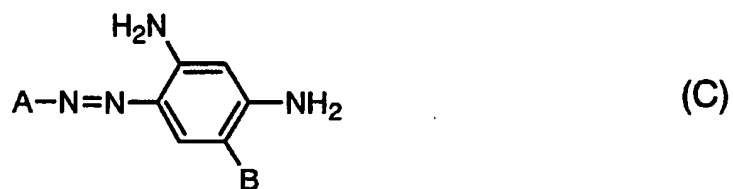


(B)

(式中Bは、式(1)におけるのと同じ意味を表す。)

【0029】

【化17】



【0030】

【化18】



【0031】

次いで、このアミノトリアゾール化合物をジアゾ化し、下式 (E) のアニリン類と一次カップリングさせ、下式 (F) で示されるモノアゾアミノ化合物を得る。

【0032】

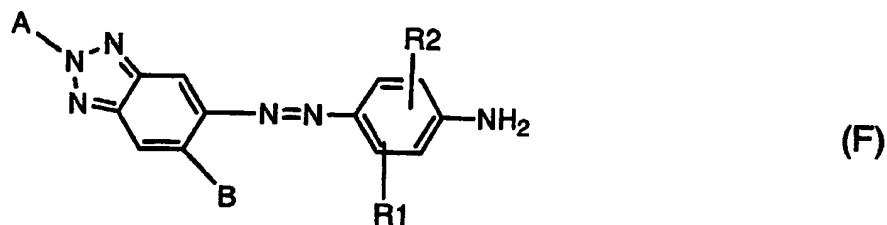
【化19】



(式中 R1、R2 は式 (1) におけるのと同じ意味を表す。)

【0033】

【化20】



【0034】

式(1)においてnが1の場合にはこのモノアゾアミノ化合物をジアゾ化し、下式(G)で示されるアニリン類と二次カップリングさせ、下式(H)で示されるジスアゾアミノ化合物を得る。

【0035】

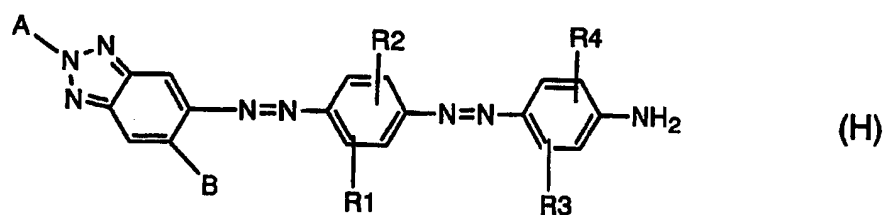
【化21】



(式中R3、R4は式(1)におけるのと同じ意味を表す。)

【0036】

【化22】

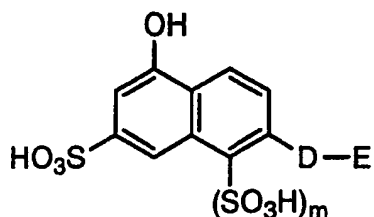


【0037】

このジスアゾアミノ化合物をジアゾ化し、下式(I)

【0038】

【化23】



(II)

(式中Dは式(1)におけるのと同じ意味を表す。)

で表されるナフトール類と三次カップリングさせることにより式(1)のアゾ化合物又はその塩が得られる。さらに硫酸銅等を用いて常法により銅錯塩化すれば銅錯塩化合物が得られる。

【0039】

また式(1)においてnが0の場合には前記方法で得られるモノアゾアミノ化合物をジアゾ化し、式(I)で表されるナフトール類と二次カップリングすることにより式(1)のアゾ化合物又はその塩が得られる。さらに硫酸銅等を用いて常法により銅錯塩化すれば銅錯塩化合物が得られる。

【0040】

上記反応において、ジアゾ化工程はジアゾ成分の塩酸、硫酸などの鉱酸水溶液またはけん濁液に亜硝酸ナトリウムなどの亜硝酸塩を混合するという順法によるか、あるいはジアゾ成分の中性もしくは弱アルカリ性の水溶液に亜硝酸塩を加えておき、これと鉱酸を混合するという逆法によって行われる。ジアゾ化の温度は、 $-10 \sim 40^{\circ}\text{C}$ が適当である。また、アニリン類とのカップリング工程は塩酸、酢酸などの酸性水溶液と上記各ジアゾ液を混合し、温度が $-10 \sim 40^{\circ}\text{C}$ でpH 2～7の酸性条件で行われる。

【0041】

カップリングして得られたモノアゾ化合物及びジスアゾ化合物はそのままあるいは酸析や塩析により析出させ濾過して取り出すか、溶液またはけん濁液のまま次の工程へ進むこともできる。ジアゾニウム塩が難溶性でけん濁液となっている場合は濾過し、プレスケーキとして次のカップリング工程で使うこともできる。

上記反応においてトリアゾール化工程は、例えば非特許文献1 (pp 635)

の方法に従い、アゾ化合物のアンモニア水等の水溶液に硫酸銅などの酸化剤を添加する方法により行われる。

【0042】

ジスアゾアミノ化合物のジアゾ化物と、式 (I) で表されるナフトール類との三次カップリング反応は、温度が $-10 \sim 40^{\circ}\text{C}$ で $\text{pH } 7 \sim 10$ の中性からアルカリ性条件で行われる。反応終了後、塩析により析出させ濾過して取り出す。また精製が必要な場合には、塩析を繰り返すかまたは有機溶媒を使用して水中から析出させればよい。精製に使用する有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン等のケトン類等の水溶性有機溶媒があげられる。

【0043】

式 (1) の化合物は、遊離酸、あるいはアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン類の塩、銅錯塩等として用いられる。

【0044】

式 (1) で表される水溶性染料を合成するための出発原料であるアニリン類としては、例えばスルファニル酸、メタニル酸、オルタニル酸、2-メチルーアニリン-4-スルホン酸、2-メトキシアニリン-4-スルホン酸、4-アセトアミノアニリン、4-アセトアミノアニリン-5-スルホン酸、4-アミノ安息香酸等、2-アミノ-4-スルホ安息香酸、2-アミノ-5-スルホ安息香酸等が挙げられるが、スルファニル酸、メタニル酸、オルタニル酸、2-メチルーアニリン-4-スルホン酸、2-アミノ-4-スルホ安息香酸が好ましい。4-アセトアミノアニリン、4-アセトアミノアニリン-5-スルホン酸等の置換アミノ基は後工程において加水分解することによりアミノ基にしてもよい。又、出発原料であるナフチルアミン類としては1-アミノナフタレン-6-スルホン酸、1-アミノナフタレン-7-スルホン酸、2-アミノナフタレン-6-8-ジスルホン酸、2-アミノナフタレン-4-8-ジスルホン酸、2-アミノナフタレン-3-6-8-トリスルホン酸、2-アミノ-5-ヒドロキシナフタレン-7-スルホン酸、2-アミノ-8-ヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸等が挙げられるが、2-アミノナフタレン-6-8-ジスルホン酸、2-アミ

ノ-5-ヒドロキシナフタレン-7-スルホン酸、2-アミノ-8-ヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸が好ましい。

【0045】

最初にカップリングさせるフェニレンジアミン類としては、1, 3-フェニレンジアミン、1, 4-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジアミン-4-スルホン酸、4-メチル-1, 3-フェニレンジアミン、4-エチル-1, 3-フェニレンジアミン、4-メトキシ-1, 3-フェニレンジアミン、4-エトキシ-1, 3-フェニレンジアミン、4-クロロ-1, 3-フェニレンジアミン、4-フルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、4-ニトロ-1, 3-フェニレンジアミン等が挙げられる。好ましくは、1, 3-フェニレンジアミン-4-スルホン酸、4-メチル-1, 3-フェニレンジアミン、4-メトキシ-1, 3-フェニレンジアミンが挙げられる。

【0046】

一次、及び二次カップリング成分である、置換基(R1、R2又はR3、R4)を有してもよいアニリン類における置換基としては、ハロゲン原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、アセチルアミノ基があげられる。これらの置換基は1つまたは2つ結合しても良い。その結合位置は、アミノ基に対して、2位、3位、及び2位と5位、3位と5位、又は2位と6位であるが、3位及び2位と5位、3位と5位が好ましい。アニリン類としては、例えばアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン、2, 5-ジメチルアニリン、2, 5-ジエチルアニリン、2-メトキシアニリン、3-メトキシアニリン、2-メトキシ-5-メチルアニリン、2, 5-ジメトキシアニリン、2-メトキシ-5-アセチルアミノアニリン、3, 5-ジメチルアニリン、2, 6-ジメチルアニリン、3, 5-ジメトキシアニリン等が挙げられる。これらのアニリン類はアミノ基が保護されていても良い。

【0047】

保護基としては、例えばそのω-メタンズルホン酸基があげられる。一次カップリングに使用するアニリン類と二次カップリングに使用するアニリン類は同じであっても異なっても良い。

【0048】

上記した三次カップリング成分である式(I)で表わされるナフトール類としては、6-アミノ-3-スルホン酸-1-ナフトール、6-メチルアミノ-3-スルホン酸-1-ナフトール、6-フェニルアミノ-3-スルホン酸-1-ナフトール、6-ベンゾイルアミノ-3-スルホン酸-1-ナフトール、6-(4'-アミノベンゾイル)アミノ-3-スルホン酸-1-ナフトール、6-(4'-ヒドロキシフェニルアゾ)-3-スルホン酸-1-ナフトール、6-(2'-、4'-ジヒドロキシフェニルアゾ)-3-スルホン酸-1-ナフトール、6-(2'-アセチルアミノ-4'-アミノフェニルアゾ)-3-スルホン酸-1-ナフトール、6-(4'-アミノフェニルアゾ)-3-スルホン酸-1-ナフトール、6-(4'-Nメチルアミノフェニルアゾ)-3-スルホン酸-1-ナフトール等が挙げられる。

【0049】

また、本発明の偏光膜又は偏光板には、式(1)で表されるアゾ化合物又はその塩が単独で使用される他、必要に応じて他の有機染料を一種以上併用してもよく、併合する有機染料に特に制限はないが、本発明のアゾ化合物又はその塩の吸収波長領域と異なる波長領域に吸収特性を有する染料であって二色性の高いものが好ましい。例えば、シー・アイ・ダイレクト・イエロー12、シー・アイ・ダイレクト・イエロー28、シー・アイ・ダイレクト・イエロー44、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ26、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ39、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ107、シー・アイ・ダイレクト・レッド2、シー・アイ・ダイレクト・レッド31、シー・アイ・ダイレクト・レッド79、シー・アイ・ダイレクト・レッド81、シー・アイ・ダイレクト・レッド247、シー・アイ・ダイレクト・グリーン80、シー・アイ・ダイレクト・グリーン59および特許文献1、4及び6に記載された染料等が挙げられ、これらの色素は遊離酸、あるいはアルカリ金属塩(例えばNa塩、K塩、Li塩)、アンモニウム塩、アミン類の塩として用いられる。

【0050】

必要に応じて、他の有機染料を併用する場合、目的とする偏光膜が、中性色の

偏光膜、液晶プロジェクタ用カラー偏光膜、その他のカラー偏光膜により、それぞれ配合する染料の種類は異なる。その配合割合は特に限定されるものではないが、一般的には、式(1)のアゾ化合物またはその塩の重量を基準として、前記の有機染料の少なくとも一種以上の合計で0.1～10重量部の範囲で用いるのが好ましい。

【0051】

本発明の偏光膜又は液晶プロジェクタ用偏光板に使用される偏光膜は、式(1)で表されるアゾ化合物又はその塩を、必要に応じて他の有機染料と共に、偏光膜材料である高分子フィルムに公知の方法で含有せしめることにより、各種の色相及び中性色を有する偏光膜を製造することができる。得られた偏光膜は、保護膜を付け偏光板として、必要に応じて保護層又はAR(反射防止)層及び支持体等を設け、液晶プロジェクタ、電卓、時計、ノートパソコン、ワープロ、液晶テレビ、カーナビゲーション及び屋内外の計測器や表示器等に使用される。

【0052】

本発明の偏光膜に使用する基材(高分子フィルム)は、ポリビニルアルコール系基材が良く、ポリビニルアルコール系基材としてはポリビニルアルコールまたはその誘導体、及びこれらのいずれかをエチレン、プロピレンのようなオレフィンや、クロトン酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸のような不飽和カルボン酸などで変性したもの等があげられる。なかでも、ポリビニルアルコールまたはその誘導体からなるフィルムが、染料の吸着性および配向性の点から、好適に用いられる。

【0053】

このような高分子フィルムに、式(1)のアゾ化合物またはその塩を含有せしめるにあたっては、通常、高分子フィルムを染色する方法が採用される。染色は、例えば次のように行われる。まず、本発明の化合物及び必要によりこれ以外の染料を水に溶解して染浴を調製する。染浴中の染料濃度は特に制限されないが、通常は0.001～10重量%程度の範囲から選択される。また、必要により染色助剤を用いてもよく、例えば、芒硝を0.1～10重量%程度の濃度で用いるのが好適である。このようにして調製した染浴に高分子フィルムを1～10分間

浸漬し、染色を行う。染色温度は、好ましくは40～80℃程度である。

【0054】

水溶性染料の配向は、上記のようにして染色された高分子フィルムを延伸することによって行われる。延伸する方法としては、例えば湿式法、乾式法など、公知のいずれの方法を用いてもよい。高分子フィルムの延伸は、場合により、染色の前に行ってもよい。この場合には、染色の時点で水溶性染料の配向が行われる。水溶性染料を含有・配向せしめた高分子フィルムは、必要に応じて公知の方法によりホウ酸処理などの後処理が施される。このような後処理は、偏光膜の光線透過率および偏光度を向上させる目的で行われる。ホウ酸処理の条件は、用いる高分子フィルムの種類や用いる染料の種類によって異なるが、一般的にはホウ酸水溶液のホウ酸濃度を0.1～15重量%、好ましくは1～10重量%の範囲とし、処理は30～80℃、好ましくは40～75℃の温度範囲で、0.5～10分間浸漬して行われる。更に必要に応じて、カチオン系高分子化合物を含む水溶液で、フィックス処理を併せて行ってもよい。

【0055】

このようにして得られた本発明の染料系偏光膜は、その片面または両面に、光学的透明性および機械的強度に優れる保護膜を貼合して、偏光板とすることができる。保護膜を形成する材料としては、例えば、セルロースアセテート系フィルムやアクリル系フィルムのほか、四フッ化エチレン/六フッ化プロピレン系共重合体のようなフッ素系フィルム、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂またはポリアミド系樹脂からなるフィルム等が用いられる。

【0056】

本発明の偏光板の表面には、さらに透明な保護層を設けても良い。保護層としては、例えばアクリル系やポリシロキサン系のハードコート層やウレタン系の保護層等があげられる。また、単板光透過率をより向上させるために、この保護層の上にAR層を設けることが好ましい。AR層は、例えば二酸化珪素、酸化チタン等の物質を蒸着またはスパッタリング処理によって形成することができ、またフッ素系物質を薄く塗布することにより形成することができる。なお、本発明の偏光板は、位相差板を貼付した楕円偏光板として使用することも出来る。

【0057】

このように構成した本発明の偏光板は中性色を有し、可視光領域（400～700 nm）の波長領域において直交位の色もれがなく、偏光性能に優れ、さらに高温、高湿状態でも変色や偏光性能の低下を起こさず、可視光領域における直交位での光もれが少ないという特徴を有する。

【0058】

本発明における液晶プロジェクタ用偏光板は、二色性分子として、式（1）で表されるアゾ化合物又はその塩を、必要に応じて更に前記の他の有機染料と共に含有するものである。また、本発明の液晶プロジェクタ用偏光板に使用される偏光膜も、前記の本発明の偏光膜の製造法の箇所で記載した方法で製造され、さらに保護膜を付け偏光板とし、必要に応じて保護層又はAR層及び支持体等を設け、液晶プロジェクタ用偏光板として用いられる。

【0059】

液晶プロジェクタ用偏光板としては、該偏光板の必要波長域（青色チャンネル用420～500 nm、緑色チャンネル500～580 nm、赤色チャンネル600～680 nm）における、単板平均光透過率が39%以上、直交位の平均光透過率が0.4%以下で、より好ましくは該偏光板の必要波長域における単板平均光透過率が41%以上、直交位の平均光透過率が0.3%以下、より好ましくは0.2%以下である。さらに好ましくは、該偏光板の必要波長域における単板平均光透過率が42%以上、直交位の平均光透過率が0.1%以下である。本発明の液晶プロジェクタ用カラー偏光板は上記のように明るさと優れた偏光性能を有するものである。

【0060】

なお、ここで極大吸収波長（ λ_{max} ）とは、上記式（1）で表される化合物又はその塩である二色性染料で染色された2枚の偏光板をその配向方向が直交するように重ね合わせた状態（直交位）での極大吸収波長のことである。

【0061】

本発明の液晶プロジェクタ用偏光板は、偏光膜と保護膜からなる偏光板に、前記AR層を設け、AR層付き偏光板としたものが好ましく、さらに透明ガラス板

などの支持体に貼付したAR層及び支持体付き偏光板はより好ましい。

【0062】

なお、単板平均光透過率は、AR層及び透明ガラス板等の支持体の設けていない一枚の偏光板（以下単に偏光板と言うときは同様な意味で使用する）に自然光を入射したときの特定波長領域における光線透過率の平均値である。直交位の平均光透過率は、配向方向を直交位に配した二枚の偏光板に自然光を入射したときの特定波長領域における光線透過率の平均値である。

【0063】

本発明の液晶プロジェクタ用偏光板は、通常支持体付偏光板として使用される。支持体は偏光板を貼付するため、平面部を有しているものが好ましく、また光学用途であるため、ガラス成形品が好ましい。ガラス成形品としては、例えばガラス板、レンズ、プリズム（例えば三角プリズム、キュービックプリズム）等があげられる。レンズに偏光板を貼付したものは液晶プロジェクタにおいて偏光板付のコンデンサレンズとして利用し得る。また、プリズムに偏光板を貼付したものは液晶プロジェクタにおいて偏光板付きの偏光ビームスプリッタや偏光板付ダイクロイックプリズムとして利用し得る。また、液晶セルに貼付してもよい。ガラスの材質としては、例えばソーダガラス、ホウ珪酸ガラス、サファイヤガラス等の無機系のガラスやアクリル、ポリカーボネート等の有機系のガラス等があげられるが無機系のガラスが好ましい。ガラス板の厚さや大きさは所望のサイズでよい。また、ガラス付き偏光板には、単板光透過率をより向上させるために、そのガラス面または偏光板面の一方もしくは双方の面にAR層を設けることが好ましい。

【0064】

液晶プロジェクタ用支持体付偏光板を製造するには、例えば支持体平面部に透明な接着（粘着）剤を塗布し、ついでこの塗布面に本発明の偏光板を貼付すればよい。また、偏光板に透明な接着（粘着）剤を塗布し、ついでこの塗布面に支持体を貼付してもよい。ここで使用する接着（粘着）剤は、例えばアクリル酸エステル系のものが好ましい。尚、この偏光板を楕円偏光板として使用する場合、位相差板側を支持体側に貼付するのが通常であるが、偏光板側をガラス成形品に貼

付してもよい。

【0065】

即ち、本発明の偏光板を用いたカラー液晶プロジェクタでは、緑色チャンネルの場合、液晶セルの入射側または出射側のいずれか一方もしくは双方に本発明の偏光板が配置される。該偏光板は液晶セルに接触していても、接触していなくてもよいが、耐久性の観点からすると接触していないほうが好ましい。光源の後ろにPBS（ポーラライジングビームスプリッター）を使用したシステムにおいては、入射側の偏光板として沃素系の偏光板を使用してもよく、また本発明の偏光板を使用してもよい。出射側において、偏光板が液晶セルに接触している場合、液晶セルを支持体とした本発明の偏光板を使用することができる。偏光板が液晶セルに接触していない場合、液晶セル以外の支持体を使用した本発明の偏光板を使用することが好ましい。また、耐久性の観点からすると、液晶セルの入射側または出射側のいずれにも本発明の偏光板が配置されることが好ましく、さらに本発明の偏光板の偏光板面を液晶セル側に、支持体面を光源側に配置することが好ましい。なお、液晶セルの入射側とは、光源側のことであり、反対側を出射側という。

【0066】

本発明の偏光板を用いたカラー液晶プロジェクタでは、紫外線カットフィルタを光源と上記入射側の支持体付偏光板の間に配置したものが好ましい。また、使用する液晶セルは、例えばアクティブマトリクス型で、電極及びTFTが形成された透明基板と対向電極が形成された透明基板との間に液晶を封入して形成されるものが好ましい。メタルハライドランプ等の光源から放射された光は、紫外線カットフィルタを通過し、3原色に分離した後、本発明の青色、緑色、赤色のそれぞれのチャンネル用支持体付カラー偏光板を通過し、ついで合体し、投射レンズにより拡大されてスクリーンに投影される。

【0067】

このように構成したカラー液晶プロジェクタ用偏光板は、偏光性能に優れ、さらに高温、高湿状態でも変色や偏光性能の低下を起こさないという特徴を有する。

【0068】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、これらは例示的なものであって、本発明をなんら限定するものではない。例中にある%および部は、特にことわらないかぎり重量基準である。

【0069】

実施例 1

3-アミノベンゼンスルホン酸 17. 3部を水 500部に加え、水酸化ナトリウムで溶解する。冷却し 10℃以下で、35%塩酸 32部を加え、次に亜硝酸ナトリウム 6. 9部を加え、5～10℃で1時間攪拌する。そこへ 2, 4-ジアミノベンゼンスルホン酸 18. 8部を加え、10～15℃で攪拌しながら、炭酸ナトリウムを加えて pH 3とし、さらに攪拌してカップリング反応を完結させる。

【0070】

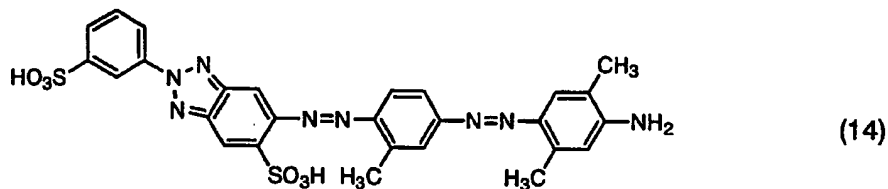
この反応物の水溶液に 28%アンモニア水を 200部、硫酸銅 5水和物 125部を加え、80℃で 0. 5時間攪拌し、トリアゾール化を行う。得られたトリアゾール化合物 37. 0部に 35%塩酸 32部、次に亜硝酸ナトリウム 6. 9部をそれぞれ加え、25～30℃で2時間攪拌する。そこへ希塩酸水に溶解した 3-メチルアニリン 10. 9部を加え、20～30℃で攪拌しながら、炭酸ナトリウムを加えて pH 3とし、さらに攪拌してカップリング反応を完結させ、濾過して、モノアゾ化合物を得る。

【0071】

得られたモノアゾ化合物に 35%塩酸 32部を、次に亜硝酸ナトリウム 6. 9部を加え、25～30℃で2時間攪拌する。そこへ希塩酸水に溶解した 2, 5-ジメチルアニリン 12. 1部を加え、20～30℃で攪拌しながら、炭酸ナトリウムを加えて pH 3とし、さらに攪拌してカップリング反応を完結させ、濾過して、下記式 (14) で示されるジスアゾ化合物を得る。

【0072】

【化 24】



【0073】

上記式(14)のジスアゾ化合物15部を水600部に分散させたのち、35%塩酸32部を、次に亜硝酸ナトリウム6.9部を加え、25~30℃で2時間攪拌してジアゾ化する。一方、6-(4'-アミノベンゾイル)アミノ-3-スルホン酸-1-ナフトール35.8部を水250部に加え、炭酸ナトリウムで弱アルカリ性として溶解し、この液に先に得られたジスアゾ化合物のジアゾ化物をpH7~10を保って注入し、攪拌して、カップリング反応を完結させる。塩化ナトリウムで塩析し、濾過して前記式(2)で示されるトリスアゾ化合物のナトリウム塩を得た。この化合物は赤色を呈し、20%ピリジン水溶液中の極大吸収波長は547nmであった。

【0074】

実施例2

上式(14)で示される化合物の2次カップラーを2,5-ジメチルアニリンから2-メトキシ-5-メチルアニリンに代える以外は実施例1と同様にして前記式(3)で表される化合物の塩を得た。この化合物は赤紫色を呈し、20%ピリジン水溶液中の極大吸収波長は566nmであった。

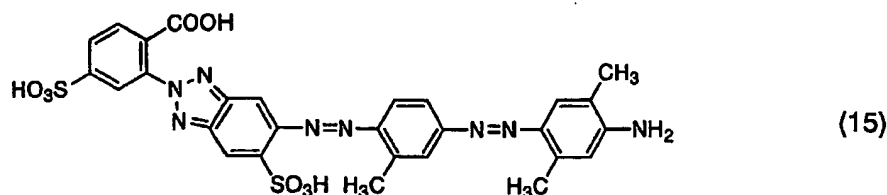
【0075】

実施例3

出発原料を3-アミノベンゼンスルホン酸から2-アミノ-4-スルホ安息香酸に変えて合成した、下記式(15)

【0076】

【化 25】



【0077】

で示されるジスアゾ化合物を用いる以外は実施例 1 と同様にして前記式 (5) で示されるトリスアゾ化合物の塩を得た。この化合物は赤色を呈し、20%ピリジン水溶液中の極大吸収波長は 544 nm であった。

【0078】

実施例 4

実施例 1 で得られた化合物 (2) の染料の 0.03% および芒硝 0.1% の濃度とした 45℃ の水溶液に、厚さ 75 μm のポリビニルアルコールを 4 分間浸漬した。このフィルムを 3% ホウ酸水溶液中で 50℃ で 5 倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水洗、乾燥して偏光膜を得た。得られた偏光膜は赤色を呈し、極大吸収波長 550 nm であり、この偏光膜は高い偏光度を有し、しかも、高温且つ高湿の状態でも長時間にわたる耐久性を示した。またワコム社製の促進キセノンアーケフェードメーターを用いて 432 時間光照射前後の偏光度の変化は、0.16% と長時間暴露に対する耐光性も優れていた。次に示す比較例 1 に比べ優れた耐光性が得られた。

【0079】

比較例 1

実施例 1 の化合物に代えて、特許文献 1、実施例 1 において公開されている下記式 (17) の構造で示される化合物を用いる以外は実施例 4 と同様にして作成した偏光膜をワコム社製の促進キセノンアーケフェードメーターを用いて 432 時間光照射前後の偏光度の変化は、1.04% であった。

【0080】

実施例 5

化合物(2)と同様に、化合物(3)及び(5)に記載のアゾ化合物のNa塩を用いて、実施例4と同様にして偏光膜を得た。得られた偏光膜の極大吸収波長及び偏光率を表1に示す。表1に示した通り、これらの化合物を用いて作成した偏光膜は、高い偏光率を有していた。

【0081】

表1

アゾ化合物の塩	極大吸収波長 (nm)	偏光率
前記式(2)の化合物のNa塩	550	99.9%
前記式(3)の化合物のNa塩	570	99.9%
前記式(5)の化合物のNa塩	550	99.9%

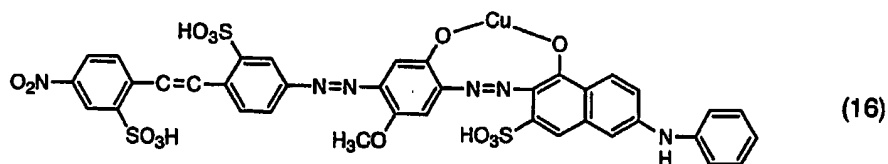
【0082】

実施例6

実施例1で得られた化合物(2)の染料を0.04%、シー・アイ・ダイレクト・レッド81を0.04%、シー・アイ・ダイレクト・オレンジ39を0.03%、特許文献6、実施例38において公開されている下記(16)構造式で示される染料0.03%及び芒硝0.1%の濃度とした45℃の水溶液に厚さ75 μ mのポリビニルアルコールを4分間浸漬した。このフィルムを3%ホウ酸水溶液中で50℃で5倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水洗、乾燥して中性色(平行位ではグレーで、直交位では黒色)の偏光膜を得た。得られた偏光膜は、単板平均光透過率は41%、直交位の平均光透過率は0.1%以下であり、高い偏光度を有していた。しかも高温かつ高湿の状態でも長時間にわたる耐久性を示した。

【0083】

【化26】

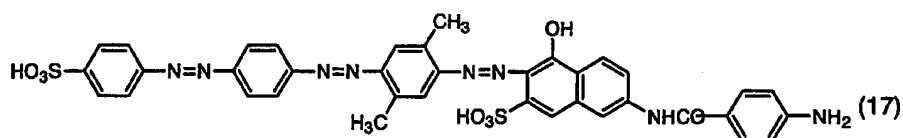


【0084】

実施例 7

実施例 1 で得られた化合物 (2) の染料 0.08%、シー・アイダイレクト・オレンジ 39 を 0.03% および芒硝を 0.1% の濃度とした 45℃ の水溶液に、厚さ 75 μm のポリビニルアルコールを 4 分間浸漬した。このフィルムを 3% ホウ酸水溶液中で 50℃ で 5 倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水洗、乾燥して偏光膜を得た。得られた偏光膜の一方の面に TAC 膜 (膜厚 80 μm 、商品名 TD-80U、富士写真フィルム社製)、他方の面に該 TAC 膜の片側に約 10 μm の UV (紫外線) 硬化型ハードコート層を形成したフィルムを PVA 系の接着剤を使用して貼付し、本発明の偏光板を得た。この偏光板の片側にアクリル酸エステル系の粘着剤を付与して粘着層付き偏光板とし、さらにハードコート層の外側に真空蒸着により AR (反射防止) マルチコート加工を施し、30mm×40mm の大きさにカットし、同じ大きさの透明な片面 AR 層付きのガラス板に貼付して AR 支持体付きの本発明の偏光板 (液晶プロジェクタ緑色チャンネル用) を得た。本実施例の偏光板は、極大吸収波長 (λ_{max}) 552nm であり、500~580nm における単板平均光透過率は 42%、直交位の平均光透過率は 0.2% 以下であり、高い偏光度を有し、しかも、高温且つ高湿の状態でも長時間にわたる耐久性を示した。また長時間暴露に対する耐光性も優れていた。

【0085】



【0086】

【発明の効果】

本発明のアゾ化合物は、偏光膜用の染料として有用である。そしてこの化合物を含有する偏光膜は、ヨウ素を用いた偏光膜に匹敵する高い偏光性能を有し、且つ耐久性にも優れるので、各種液晶表示体及び液晶プロジェクタ用、又、高い偏光性能と耐久性を必要とする車載用途、各種環境で用いられる工業計器類の表示用途に好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

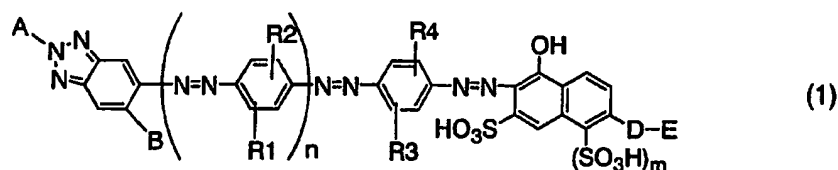
【課題】

偏光性能及び耐久性に優れるとともに可視光領域における色漏れの少ない偏光板及びそれを用いた液晶プロジェクタ用偏光板に用いる二色性染料として有用なアゾ化合物の開発。

【解決手段】

下式 (1)

【化 27】



〔式中、Aはスルホン酸基、アミノ基、置換アミノ基、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ヒドロキシ基及びカルボキシ基からなる群から選ばれる1～3個の置換基を有したフェニル基、又は置換基としてスルホン酸基を1～3個有し、さらにヒドロキシ基を有していてもよいナフチル基を表す。又式中、Bは水素原子、スルホン酸基、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子又はニトロ基を表し、R1～R4は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基又はアセチルアミノ基を表す。Dは-NHCO-、-N=N-又は-NH-を表し、Eは水素原子、低級アルキル基又はヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基、スルホン酸基、カルボキシ基、低級アルキル基及び低級アルコキシ基からなる群から選ばれる1～3個の置換基を有するフェニル基を表し、nは0または1、mは0または1を表す。〕で示されるアゾ化合物若しくはその塩、又はこの銅錯塩化合物。

認定 - 付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 1 1 4 1 9
受付番号	5 0 3 0 0 6 2 8 8 2 2
書類名	特許願
担当官	田口 春良 1 6 1 7
作成日	平成 1 5 年 6 月 1 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 15 年 4 月 16 日
【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000004086
【住所又は居所】	東京都千代田区富士見 1 丁目 1 1 番 2 号
【氏名又は名称】	日本化薬株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	594190998
【住所又は居所】	新潟県中頸城郡板倉町大字稻増字下川原 1 9 2 番地 6
【氏名又は名称】	株式会社ポラテクノ

次頁無

特願 2003-111419

出願人履歴情報

識別番号 [000004086]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都千代田区富士見1丁目11番2号

氏名 日本化薬株式会社

特願 2003-111419

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[594190998]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

2002年 4月 3日
住所変更
新潟県中頸城郡板倉町大字稻増字下川原192番地6
株式会社ボラテクノ